

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 8 月 29 日現在

機関番号：33907

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22560308

研究課題名（和文）スピントランジスタ構造へのハーフメタルグラニューラーの適用の試み

研究課題名（英文）Attempt of application of half-metal granular to spin transistor structure

研究代表者

神保 睦子（JIMBO MUTSUKO）

大同大学・工学部・教授

研究者番号：00115677

研究成果の概要（和文）：ハーフメタルの第1候補としてCoFeAlSi ホイスラー合金を、絶縁材料としてはAlO_xを取り上げ、グラニューラー膜を作製し、そのTMR特性を評価した。その結果、室温で約18%のグラニューラー膜としては世界最大のMR比を得ることができ、これはCoFeAlSi ホイスラー合金の高いスピン分極率を反映しているためであることが示唆された。さらに、上記の結果は、ハーフメタルをグラニューラー膜に使用できることを初めて示したものである。

研究成果の概要（英文）：The granular films consisting of a full-Heusler CFAS alloy and Al₂O₃ exhibited a large MR ratio of about 18% at room temperature. This value is the largest value ever reported for magnetic metal-insulator granular films. It was suggested that the large MR ratio was obtained owing to the existence of granules with L2₁ or B2 phases, which exhibit high spin polarization. This result showed the possibility of the application of the half-metal to the granular films.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
22年度	1,500,000	450,000	1,950,000
23年度	900,000	270,000	1,170,000
24年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：電気・電子材料（半導体、誘電体、磁性体、超誘電体、有機物、絶縁体、超伝導体など）

1. 研究開始当初の背景

マグネティック・トンネルトランジスタ(MTT)の研究は、1995年のD. J. Monsma らによるエミッタ/ベース部、ベース/コレクタ部にショットキー障壁を持つスピバルブトランジスタの研究からはじまった。その後、東芝

のグループや、IBMのグループから、エミッタ/ベース部にトンネル障壁を持つ現在の構造を持つMTTが提案され研究されるようになった。これらの研究の端緒は1988年に発見された巨大磁気抵抗(GMR)効果(2007年度ノ

ーベル物理学賞受賞) であり, 上記を含むスピエレクトロニクス分野は精力的な研究がすすめられ, 既にハードディスク (HDD) の読み出し用トンネル磁気抵抗型 (TMR) ヘッドや磁気抵抗効果型ランダムアクセスメモリ

(MRAM) に実用化されつつある。しかし, 実用化されつつある素子は2端子構造で, 3端子を持つトランジスタ構造のデバイスは研究がなされているにもかかわらず室温での動作はまだ実現されていない。これは, 主にスピン偏極電子源である強磁性金属から半導体へのスピン注入の難しさが大きな問題となっているからである。

我々のグループは1997年から3端子を持つトランジスタ構造でのスピン依存伝導の研究を行ってきた。MTTの構造は, エミッタ/ベース間に負電圧を加えてホットエレクトロンをトンネル注入し, ショットキー障壁を超えてコレクタに集まるホットエレクトロン電流を観測するもので, 外部から磁界を印加すると, ショットキー障壁の前にある強磁性膜のスピン向きによりホットエレクトロン電流を制御できる。18年度の基盤研究Cでは, ベース/コレクタ界面をトンネル障壁とすればショットキー障壁で構成されたMTTよりもコレクタ電流の増大が期待できることをもとに, ①トンネル注入部のトンネル確率, トンネル電流の増大と②金属/半導体界面でのホットエレクトロンの反射の検討を行った。しかし, 金属/半導体界面への薄い絶縁層の挿入は作製上の困難さと特性の劣化をもたらした。そこで本研究では, これを改善するために強磁性金属が絶縁体の中に内包されたグラニューラー型のトンネル障壁の導入を試みようとした。

2. 研究の目的

本研究は主に, 下記の項目を目的とした。

(1) スピン分極率100%が期待できるハーフメタルを強磁性金属として内包したグラニューラー薄膜を実現し, そのグラニューラー薄膜を3端子構造に挿入すること。

(2) 伝導領域を微少にした時の金属/絶縁体/半導体界面 (MIS) でのトンネル型スピン依存伝導を検討すること。

(3) 近年では接合型GMR, TMR膜で電流注入による磁化の共鳴を利用したマイクロ波の発振や, 逆にマイクロ波磁界のアシストによる磁化反転電流の低減が報告されている。そこで, 構造的にはより有利であるグラニューラー薄膜での可能性を検討し, 制御磁界の低減をはかること。

3. 研究の方法

(1) ハーフメタルグラニューラー膜の作製と評価, 作製条件の確立

スピン分極率が100%と予測されるハーフメタルの第1候補として, CoFeAlSi ホイスラー合金を, 絶縁材料としてはAlO_x とMgOを取り上げ, グラニューラー膜を作製しそのTMR特性を評価する。ハーフメタル特性は, その結晶構造に大きく依存し, A2からB2, L2₁構造と規則度を増すにつれてスピン分極率が増大する。この構造をグラニューラー構造に如何に実現するかが大きな課題である。

(2) 絶縁材料の検討

絶縁材料として最も良く使用されているものがAlO_x やMgOであるが, 半導体との接合を考慮して, ZnO やフッ化物のMgF₂なども検討する。

(3) マイクロ波アシストによる磁化反転の検討

作製したグラニューラー薄膜のTMRを評価する時に, マイクロ波磁界を印加し, マイクロ波アシストによる磁化反転磁界の低減の可能性を検討する。

(4) 3端子構造の作製

グラニューラー薄膜をベースとした 3 端子構造を作製し、コレクタ電流のベース電圧依存性を測定する

4. 研究成果

(1) グラニューラー膜の作製は RF/DC マグネトロンスパッタ装置を用いて作製した。基板にはまずスライドガラスを用い、電流電圧測定は直流 2 端子法または 4 端子法で行い、膜の構造は AFM や TEM 等で観察した。

図 1 は、作製した試料の熱処理前と熱処理後の断面 TEM 写真である。熱処理前では連続している層構造部分も見られるが、熱処理後では連続膜部分が切れて、グラニューラー構造となっているのが分かる。また、グラニューラーの形は基板表面に対して平行な扁平型になっている。

磁界を試料表面に平行に印加して測定した試料の MR 曲線を図 2 に示す。この試料は図 1 の試料と同じで、上が熱処理前、下が熱処理後である。熱処理前は、抵抗が低く 0.4% の MR 比であるが、熱処理後では抵抗が大きくなり MR 比は 13.8% となっている。MR 曲線はゼロ磁界近傍で急峻に変化しており、熱処理前後で MR 曲線の形状に大きな変化は見られない。

A1O 膜厚を変化させた時の MR 曲線を図 3 に示す。それぞれ熱処理後の MR 曲線で、A1O の膜厚が 1.0nm でも 12% 程度の MR 比を示し、A1O の膜厚が厚い 1.5nm の方ではより大きな 17% 程度の MR 比が得られた。この 17% という MR 比は Co や CoFe 合金を用いたグラニューラー膜の MR 比より大きく、グラニューラー膜の TMR としては最大である。

図 4 に大きな MR 比が得られた試料と小さな MR 比しか得られなかった試料の X 線回折パターンを示す。小さな MR 比しか得られなかった試料では、20 度から 30 度のところの回折パターンはスライドガラスのハローと同じ形

MgO 3nm/CFAS 2.5nm/Al₂O₃ 1nm/CFAS 2.5nm/Al₂O₃ 30nm

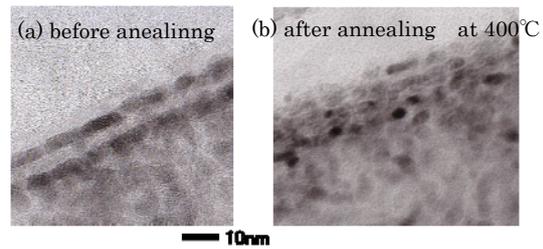


図 1 熱処理前と熱処理後の断面 TEM 写真

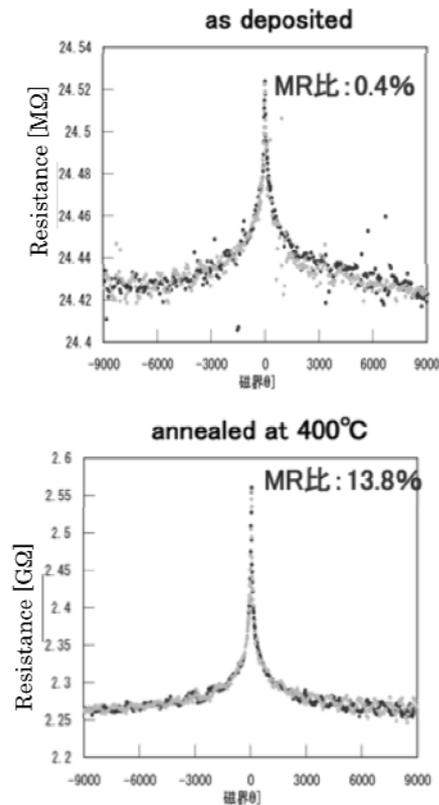


図 2 熱処理前後の MR 曲線

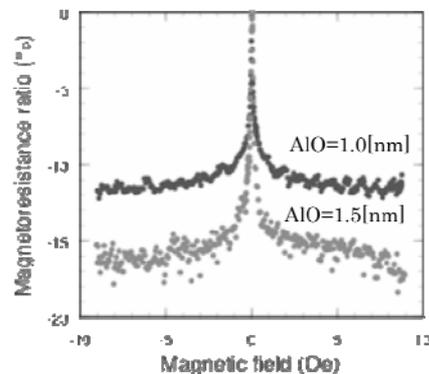


図 3 AlO の膜厚を変化させたときの MR 曲線

状で、さらに 45 度近辺のピーク強度が強いことが分かる。17%の MR 比が得られた試料では、熱処理前も熱処理後のパターンも 20 度から 30 度の間でスライドガラスのハローパターンよりブロードになり、熱処理後ではピークが 2 つ存在するように見える。この 30 度前後には CFAS のハーフメタル性を特徴づける $L2_1(111)$ と $B2(200)$ が存在する。そのため大きな MR 比が得られた試料ではハーフメタル性を示す粒子が存在し、17%という大きな MR 比が得られたと推察される。

しかし、使用しているスライドガラスを違う型番のスライドガラスに変えると小さな MR 比しか得られず、その時の X 線回折パターンは図 4 の上の方の回折パターンと同じであった。言い換えれば、20 度から 30 度の間でピークを 2 つ持つブロードなパターンを示す試料のみが大きな MR 比を示すといえる。このため、大きな MR 比を得るためには、図 4 の回折パターンを得なければならず、これは基板表面の形状に強く依存していると考えられる。

この回折パターンの相違と、さらに、特定のガラス基板を使わなければ大きな MR 比を示す回折パターンが得られないことが分かるまで、かなりの時間を要し研究の遅れとなった。また、作製条件を明確にするために、再現性を検討したが現在も十分には明らかとなっていない。

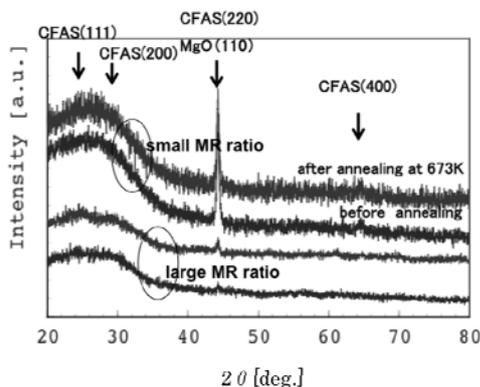


図 4 MR 比の小さな試料と大きな試料の X 線回折パターン

(2) AlO 以外の絶縁材料として、ZnO や MgF_2 を検討したが、ここでは MgF_2 の結果について記述する。また、この試料では 3 端子化を目指すために Si 基板上での作製を試みた。図 5 は As-dep. , $T_a=200^\circ C$ (製膜後熱処理を $200^\circ C$ で 1 時間), $T_a=300^\circ C$ (製膜後熱処理を $300^\circ C$ で 1 時間) で作製した CFAS- MgF_2 グラニューラー薄膜の比抵抗と MR 比の CFAS 膜厚依存性を示している。試料の膜構成は基板 / $MgF_2(10nm)$ / CFAS($t_{CFAS}nm$) / $MgF_2(1nm)$ / CFAS($t_{CFAS}nm$) / $MgF_2(5nm)$ である。左の図では、1.3nm 付近で比抵抗が急激に変化している。この急激な変化により 1.3nm 以下の試料でグラニューラー膜ができていると思われる。また、熱処理を行うことによって、比抵抗は上昇傾向にある。右の図では、グラニューラー構造を形成していると思われる t_{CFAS} が 1.3nm 以下の試料で MR 比を確認できた。そして、 $T_a=200^\circ C$.において、 t_{CFAS} 1.0nm の時に最大 MR 比約 11.3%を示し、熱処理により MR 比の上昇が見られた。しかし $T_a=300^\circ C$.では $T_a=200^\circ C$ の試料より MR 比が低下している。このことにより、熱処理温度にかなり敏感であり、最適な熱処理温度があることがわかる。また、膜厚にも敏感であることがわかる。

図 6 は、 $T_a=200^\circ C$ の CFAS 膜厚 1.0nm の試料の SAED 像である。 $T_a=200^\circ C$ の試料から、 $MgF_2(110)$ 面と $MgF_2(101)$ 面と $MgF_2(111)$ に対応する回折パターンが確認され、これは As-dep. の試料からも確認された。また、 $T_a=200^\circ C$ の試料では、CFAS の基本線を示す CFAS(220) 面もしくは $MgF_2(210)$ 面に対応する回折パターンが確認でき、さらに As-dep. の試料では確認出来なかった B2 構造を示す CFAS(200)面からの回折パターンが確認できた。また、CFAS(200)面からの回折はスポットが確認でき、これは

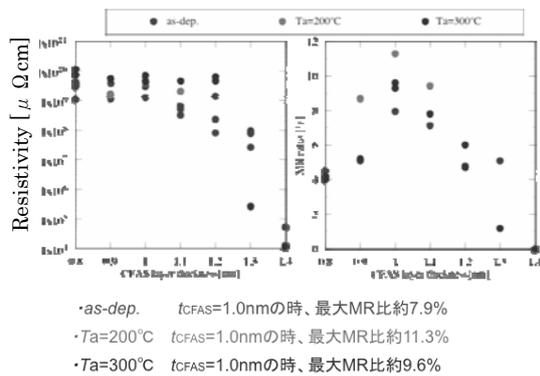


図5 CFAS-MgF₂ グラニューラー薄膜の比抵抗と MR 比の CFAS 膜厚依存性

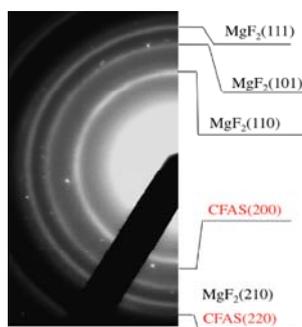


図6 Ta=200°Cの CFAS 膜厚 1.0nm の試料の SAED 像

一部の CFAS 微粒子が B2 構造に変化したためだと考えられる。したがって、熱処理による MR 比の増大は CFAS の結晶構造が B2 構造に変化した事によると考えられる。

約 17% の MR 比を得た CFAS-AIO の試料は少なくとも B2 構造ができていると思われ、CFAS-MgF₂ の試料でも B2 構造が確認できたが、約 11% の MR 比しか得られなかった。この 2 つの試料の相違は基板が異なることである。ガラス基板を使うと Si 基板上より表面荒さが大きくなり、L2₁ に近い構造を持つ大きい CFAS 微粒子が存在することで約 17% の MR 比が得られたのではないかと考えられる。そのため、Si 基板上に作製した試料で大きな MR 比を得るためには大きな微粒子が作製できるように Si 基板表面を修飾

する必要があることが示唆される。

(3) 図7は CFAS-AIO 膜の最も大きな MR 比が得られた試料の MR 曲線である。上図は試料の表面に垂直に磁界を印加して測定した MR 曲線で、下図は試料表面に平行に磁界を印加して測定した MR 曲線である。両者と比較すると、従来のグラニューラー膜の MR 曲線と違い異方性があることが分かる。これは図1の断面 TEM 写真から分かるように、試料の微粒子の形状が膜表面に平行な扁平形状をしているためと考えられる。このことから、従来のグラニューラー膜の MR 比の感度を上げるためにマイクロ波アシストを考えていたが、この異方性を使えばマイクロ波アシスト無しにゼロ磁界近傍で非常に感度の高いグラニューラー膜を作製できることが分かった。

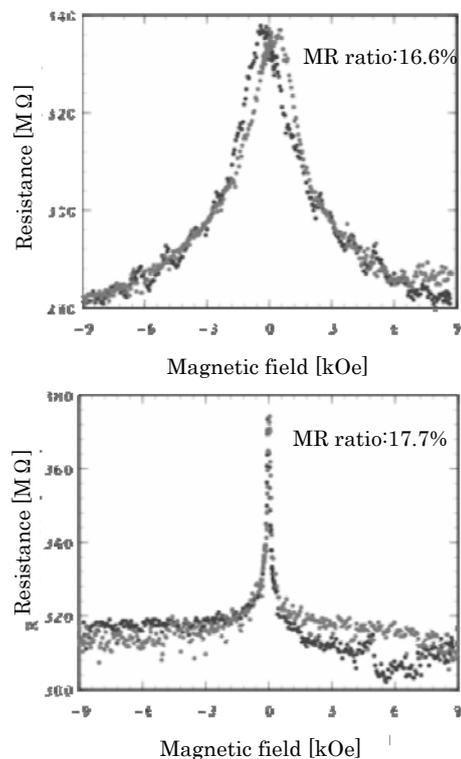


図7 磁界の印加方向を変化させたときの MR 曲線

(4) 3端子構造を作製するためにはSi基板上でのグラニューラー薄膜を作製する必要がある。(2)で、Si基板上に作製した場合とガラス基板上で作製した場合では、作製された微粒子の大きさに相違があり、それが磁気特性や電気伝導特性に影響を与えることが分かった。そこで、製膜時の蒸着レートなどを変えて詳細に基板表面の表面状態を調べた。その結果、低いレートでバッファ層を成膜した試料の方が算術平均荒さが約1.5倍大きくなっていることが分かった。また、レートの高いグラニューラー膜では比抵抗が $3.2 \times 10^7 \mu \Omega \text{cm}$ 、MR比5.5%で、レートの低いグラニューラー膜では比抵抗が $3.0 \times 10^9 \mu \Omega \text{cm}$ 、MR比7.9%であった。このことから、Si基板上でも積極的に基板表面を修飾すれば、大きなMR比を得ることが可能であることが分かった。

以上のように、世界で初めてハーフメタルをグラニューラー膜に適用できることを示し、さらにグラニューラー膜としては最大の18%のMR比を得ることができ、これがグラニューラー膜中の金属微粒子のハーフメタル性を反映していることを明らかにした。しかし、X線回折パターンによる相違や特定のガラス基板の使用でなければ再現しにくいことが明確になるまでに非常に時間がかかり、当初の目的を達成するには時間が不十分となった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

- ① Michiaki Kondo, Takuro Chino, Yuji Fujiwara, and Mutsuko Jimbo : Large Tunnel Magnetoresistance of Full-Heusler CoFeAlSi Alloy Granular Films, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 50, 2011, 123001-1 - 123001-3
DOI:10.1143/JJAP.50.123001
- ② Y. Fujiwara, H. Matsuda, K. Sato, M. Jimbo, T. Kobayashi : Magnetoresistance and electronic structure of granular films with

MgO or MgF₂ matrices, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, 2011, 266, 012087

<http://iopscience.iop.org/1742-6596/266/1>

- ③ 佐藤和宣, 藤原裕司, 加藤剛志, 神保睦子, 小林正 : CoFeAlSi合金を用いたグラニューラー薄膜の磁気抵抗効果, 電気学会論文誌A, 査読有, 130, 2010, 626-630

<http://www2.iee.or.jp/ver2/honbu/27-publication/index101.html>

[学会発表] (計6件)

- ① M. Kondo, T. Chino, M. Hattori, Y. Urakawa, Y. Fujiwara, T. Kato, M. Jimbo : Tunneling magnetoresistance effect and structure of granular films using CoFeAlSi alloy, International Conference of the Asian Union of Magnetism Societies, 2012年10月2日, 奈良県新公会堂

- ② 浦川依久, 尾崎正太郎, 藤原裕司, 小原直人, 前田浩二, 加藤剛志, 神保睦子, 小林正 : Co₂FeAl_{0.5}Si_{0.5}-MgF₂グラニューラー薄膜の構造とトンネル磁気抵抗効果, 第35回日本磁気学会学術講演会, 2011年9月27日, 新潟コンベンションセンター

- ③ M.Kondo, T.Chino, Y.Fujiwara, M.Jimbo : Tunnel Magnetoresistance of CoFeAlSi-AlO Granular Films, Int. Magnetism Conference, 2011年4月26日, Taipei Int. Convention Center, Taiwan

- ④ 近藤孔明, 地濃拓郎, 藤原裕司, 神保睦子 : CoFeAlSi-Al₂O₃ グラニューラー薄膜の磁気抵抗特性, 第34回日本磁気学会学術講演会, 2010年9月6日, つくば国際会議場

- ⑤ Y.Fujiwara, S.Ozaki, Y.Urakawa, K.Sato, M.Kondo, M.Jimbo, T.Kato, T.Kobayashi : Magnetoresistance of Co₂FeAl_{0.5}Si_{0.5}-MgF₂ granular films, The 2nd Int.Symposium on Advanced magnetic Materials and Applications (ISAMMA 2010) p39 (2010), 仙台国際センター

- ⑥ Y.Fujiwara, H.Matsuda, K.Sato, M.Jimbo, T.Kobayashi : Magnetoresistance and electronic structure of granular films with MgO or MgF₂ matrices, The 2nd Int.Symposium on Advanced magnetic Materials and Applications (ISAMMA 2010) p39 (2010)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

神保睦子 (JIMBO MUTSUKO)

大同大学・工学部・教授

研究者番号 : 00115677